

# Ethylene production by gas phase catalytic dehydration of ethanol

Wilmer Licona<sup>1</sup>, María Laura Dieuzeide<sup>1</sup>, Fernando Mariño<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles – ITHES (UBA/CONICET) - Contacto: [wlicona.ext@fi.uba.ar](mailto:wlicona.ext@fi.uba.ar)

**Abstract—** Ethylene production by gas phase ethanol dehydration has gained relevance in the last years due to the large amounts of biomass in some countries. In this work, the catalytic behavior of two commercial alumina is compared (Sasol and Rhône Poulenc) in a wide range of operative conditions: catalyst loading; liquid flow and reaction temperature. It was found that Sasol alumina is significantly more active than Rhône-Poulenc, achieving ethanol complete conversion at 350°C with 100% selectivity to ethylene. This result can be explained by the higher sodium content of Rhône-Poulenc alumina, since it was reported that sodium is detrimental for alcohol adsorption. Then for Sasol alumina, considering differential reactor and separable kinetics, the activation energy for ethanol dehydration reaction was determined, 132 kJ/mol. Finally, based on the experimental results for different fed ethanol molar fraction it was possible to infer a weak dependency between reaction rate and ethanol concentration. This result is consistent with the low reaction orders reported in bibliography respect to ethanol.

**Keywords—** polyethylene, bio-ethanol, diethyl ether, alumina, kinetics.

## I. INTRODUCCIÓN

Debido a la problemática económico-ambiental generada por la explotación y agotamiento de los combustibles, se han planteado diferentes alternativas para mitigarla; entre estas, se pueden mencionar las energías alternativas y el uso de recursos renovables como materia prima. A modo de ejemplo, se han logrado destacables desarrollos industriales en producción de biocombustibles a partir de biomasa [1].

El bioetanol sido uno de los recursos donde el grado de avance fue mayor, especialmente en países con grandes cantidades de biomasa que han volcado parte de su economía entorno a estos recursos, como por ejemplo Brasil y Estados Unidos, sus principales productores [2-3].

Esto ha traído consigo un aumento en las investigaciones encaminadas en la obtención de otros productos a partir de esta materia prima, entre los que destaca el etileno que es el compuesto orgánico más producido a nivel mundial y una materia prima fundamental de la industria de los plásticos. Hoy en día, el etileno se obtiene principalmente de recursos fósiles, a través del craqueo térmico con vapor de hidrocarburos livianos [4]. En los últimos años, su precio viene aumentando continuamente debido al agotamiento de los recursos fósiles mientras que el costo del bioetanol va disminuyendo, lo que hace que la conversión de bioetanol a etileno sea cada vez más

atractiva desde el punto de vista económico, especialmente a partir de materias primas biomásicas sin destino alimentario. En este contexto, el etileno se ha empezado a producir a nivel industrial por deshidratación catalítica en fase gas del bioetanol, siendo Brasil quien lidera esta producción [5].

Por otro lado, la obtención de etileno a partir de bioetanol resulta también de fundamental importancia para la producción del “polietileno verde”, en reemplazo del polietileno de origen petroquímico. Debe hacerse notar que, al presente, casi la mitad del etileno producido a escala mundial se consume para la obtención de polietileno. Una ventaja significativa que ha sido señalada en la transición del polietileno petroquímico al verde radica en que no se requerirían mayores ajustes ni en los equipos de procesamiento ni en el diseño de los productos finales. Esto es válido para todas las aplicaciones y segmentos de mercado en los que actualmente se utiliza polietileno, incluidos los envases flexibles, ya sea para aplicaciones alimentarias como no alimentarias [6].

La deshidratación de etanol es una reacción endotérmica ( $\Delta H = 45$  kJ/mol) y, por ende, favorecida a altas temperaturas. Industrialmente, el proceso se lleva a cabo en fase gas en el rango de 200-500°C, dentro de un reactor catalítico de lecho fijo (en algunas ocasiones, adiabático) [7]. Los principales subproductos de la producción de etileno por deshidratación de etanol son dietiléter, acetaldehído y butenos (éstos últimos pueden formarse por dimerización del etileno); en menor medida, pueden formarse también metano, etano, propeno, H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> [7-8].

El catalizador comercial más usado en la deshidratación de etanol en fase gas es la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con rendimientos aceptables, pero con la desventaja de tener que ser regenerado con frecuencia, debido a la desactivación por coque en su superficie, efecto asociado al carácter ácido de la alúmina [9]. Según J. Sun, et los investigadores se han enfocado en modificar la superficie de la alúmina con metales de transición, el uso de zeolitas y algunos óxidos mixtos [10].

El objetivo del presente trabajo es efectuar un estudio preliminar del comportamiento de la alúmina bajo diversas condiciones de reacción para posteriormente llevar a cabo esta reacción con nuevos sistemas catalíticos que puedan proporcionar mejores características, como la disminución de la temperatura de reacción, el aumento de la capacidad de adsorción de reactivos o el aumento de la estabilidad. Todo esto, poniendo el foco en optimizar su actividad y su selectividad hacia la producción de etileno.

**Digital Object Identifier:** (only for full papers, inserted by LACCEI).

**ISSN, ISBN:** (to be inserted by LACCEI).

**DO NOT REMOVE**

## II. EXPERIMENTAL

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento catalítico de dos  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  comerciales (Sasol y Rhône-Poulenc) en la deshidratación de etanol en fase gas, en un amplio rango de temperatura de 200-400°C.

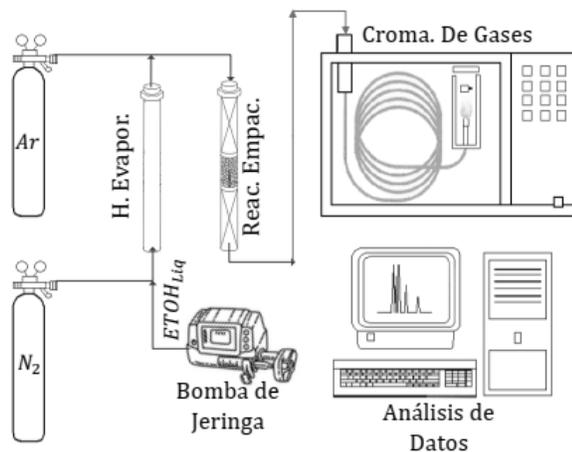
Las alúminas comerciales, que poseen las propiedades texturales mostradas en la Tabla I, fueron trituradas en un mortero y separadas entre mallas 50-80, para obtener un tamaño de partícula entre 177  $\mu\text{m}$  y 297  $\mu\text{m}$ . Luego, fueron tratadas térmicamente en una mufla para retirar impurezas a una temperatura de 500°C durante 4 horas, con rampa de calentamiento de 10°C/min y dejadas enfriar a temperatura ambiente naturalmente.

TABLA I  
PROPIEDADES TEXTURALES DE ALÚMINAS COMERCIALES

Muestra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen Poral (cm <sup>3</sup> /g)
Rhône-Poulenc	248	0.421
Sasol	269	0.366

Se ensayaron diferentes masas de catalizador (alúmina, en el rango de 10 a 500 mg), además de diferentes mezclas de alimentación en fase líquida, tanto de etanol puro como de mezclas de etanol y agua.

Los ensayos catalíticos fueron realizados en el equipo que se representa en la figura 1, el cual consta de un reactor de tipo lecho fijo que opera en fase gaseosa, en donde un flujo de gas inerte (Argón) de 51 mL/min, se mezcla con una corriente gaseosa de nitrógeno y etanol proveniente de un evaporador; el flujo de nitrógeno utilizado fue de 17 mL/min. Dicha mezcla es finalmente alimentada al reactor que posee una carga de catalizador diluida en inerte cerámico, siendo la masa total de



la carga igual a 1g.

Figura. 1 Esquema del equipo experimental

Posteriormente la corriente de salida del reactor es alimentada a un cromatógrafo de gases (HP 6890) en donde se analizan los productos de la reacción.

Por ultimo se determino la energía de activación ( $E_A$ ), teniendo en cuenta la temperatura de conversión igual a 20% ( $T_{20}$ ) a cada tiempo de residencia, el valor de 20% de conversión ha sido seleccionado por cumplir simultáneamente dos requisitos: (i) Ser lo suficientemente bajo como para poder considerar condiciones de reactor diferencial mediante una ecuación algebraica, ver ecuaciones (1-3); (ii) Ser lo suficientemente alto como para evitar introducir errores derivados de la determinación experimental del valor de conversión de etanol.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra los ensayos catalíticos empleando 100 mg de ambos proveedores de alúmina. 7

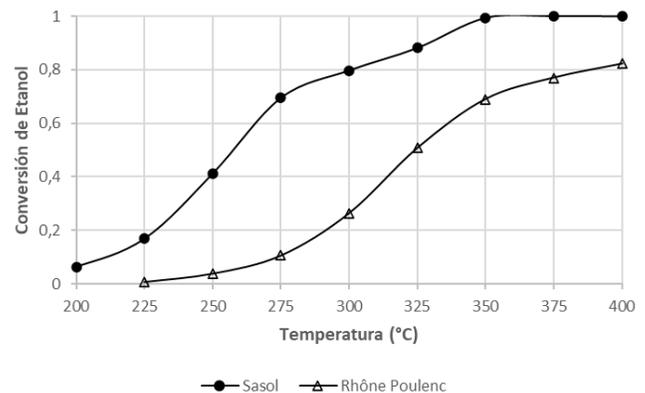


Figura. 2 Conversión de Etanol en función de la Temperatura de Reacción en los ensayos de actividad catalítica empleando muestras de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  provistas por Rhône-Poulenc y Sasol.

Masa de Catalizador ( $m_{CAT}$ ) = 100mg ; Caudal gaseoso ( $F_V$ ) = 85 mL/min ; Fracción molar de Etanol ( $y_{ETOH}^0$ ) = 20%

Como puede verse, la actividad de la alúmina Rhône Poulenc es bastante menor a la Sasol bajo las mismas condiciones de reacción. Mientras que la alúmina Sasol exhibe conversión completa a temperaturas superiores a los 350°C, la muestra de Rhône Poulenc alcanza una conversión máxima en este intervalo de temperatura de 84% a 400°C; y solamente un 68% de conversión de etanol a 350°C, temperatura a la cual la alúmina provista por Sasol alcanzaba conversión completa.

Estudios hechos por S. Srinivasan et al. [11], indican que el sodio afecta la actividad en la deshidratación y la capacidad de adsorción del alcohol en la alúmina. En consecuencia, la diferencia de actividad entre las muestras podría ser atribuida al contenido de sodio, considerando que ambas poseen similares propiedades texturales, pero el contenido de sodio de la alúmina Sasol es de 20 ppm, mientras que la alúmina Rhône Poulenc posee 450 ppm. Además, la deshidratación catalítica del etanol a etileno se da gracias al carácter ácido de la alúmina;

principalmente por los sitios ácidos de Brønsted, por lo que un mayor contenido de impurezas de Na, proporcionara basicidad al catalizador inhibiendo su actividad catalítica [12-13].

Los productos formados por todos los catalizadores fueron los mismos: etileno, dietiléter y acetaldehído, siendo la producción de este último desestimable (menor al 2%) bajo todas las condiciones de reacción estudiadas.

En cuanto a la selectividad, la tendencia mostrada en la Figura 3 se verifica en todas las condiciones ensayadas y para ambas muestras de alúmina. En efecto, se observa que el dietiléter es el principal producto a bajas temperaturas, para ir desapareciendo a medida que la misma aumenta; el etileno, en cambio, posee el comportamiento inverso al dietiléter. El acetaldehído solamente puede detectarse a temperaturas inferiores a los 200°C.

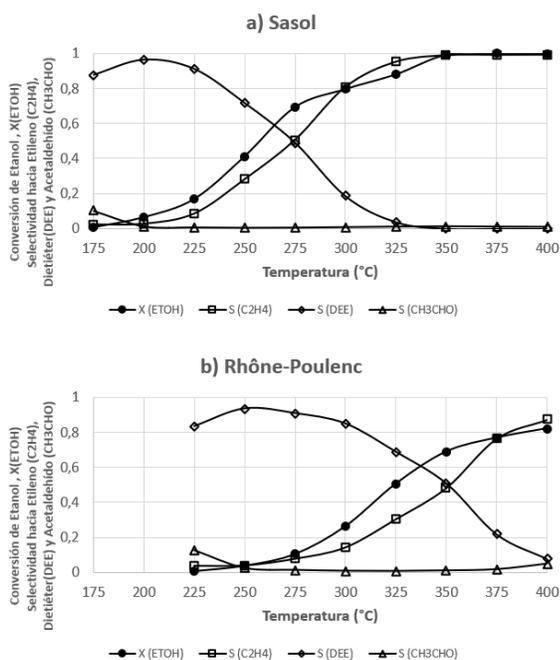


Figura. 3 Conversión de Etanol y Selectividad hacia distintos productos en función de la Temperatura de Reacción en ensayos empleando  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provista por Sasol (a) y Rhône Poulenc (b). Masa de Catalizador (m<sub>CAT</sub>) = 100mg ; Caudal gaseoso (F<sub>v</sub>) = 85 mL/min ; Fracción molar de Etanol (y<sub>ETOH</sub><sup>0</sup>) = 20%

La Figura 3 muestra también que la alúmina Sasol es altamente selectiva, con valores superiores al 90% a 300°C, y selectividad total para la producción de etileno (> 99%) a partir de los 350°C.

Los resultados de selectividad hacia dietiléter presentados en la Figura 3 son consistentes con los esquemas de reacciones propuestos por otros autores, quienes afirman que la reacción de deshidratación de etanol a etileno en fase gas catalizada por alúmina responde a un esquema serie-paralelo, en donde el etileno se obtiene directamente del etanol pero, también, puede

obtenerse en una serie de dos pasos, siendo el dietiléter el intermediario en dicha reacción en serie [14].

En la Figura 4 se representa el efecto del tiempo de residencia sobre la conversión de etanol en la alúmina Sasol. A cualquier temperatura de operación, la conversión de etanol aumenta conforme aumenta el tiempo de residencia empleado, aunque este efecto es prácticamente desestimable para una masa de catalizador superior a los 300 mg en todo el rango de temperaturas evaluado

En la Figura 4 puede también observarse que, excepto en la experiencia donde se utilizaron 10 mg de alúmina, la conversión completa se alcanza en el rango de temperaturas explorado, variando la temperatura requerida para la conversión total desde 325°C con altos tiempos de residencia (es decir, con 300-500 mg de catalizador) hasta 400°C para el menor de residencia (25 mg de catalizador).

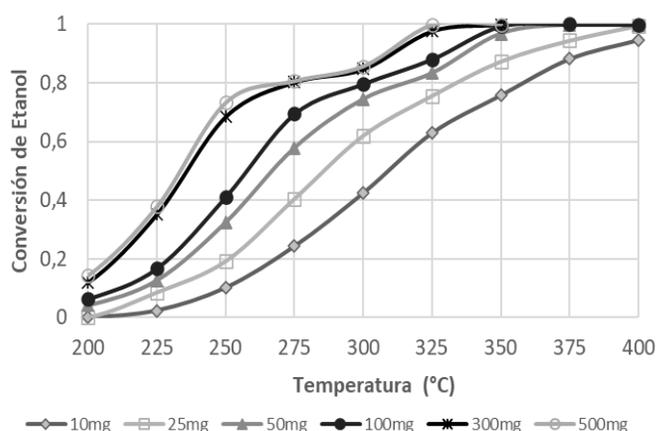


Figura. 4 Conversión de Etanol en función de la Temperatura de Reacción en ensayos empleando diferentes masas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provista por Sasol. Caudal gaseoso (F<sub>v</sub>) = 85 mL/min. Fracción molar de Etanol (y<sub>ETOH</sub><sup>0</sup>) = 20%

Determinando los datos de temperatura donde la conversión alcanza un 20% [T<sub>20</sub> (°C)] en la figura 4 construimos la tabla II.

TABLA II  
VALORES DE T<sub>20</sub> SEGÚN LA MASA DE CATALIZADOR EMPLEADA

Masa de Catalizador (mg)	T <sub>20</sub> (°C)
10	267.4
25	251.1
50	234.2
100	228.3
300	208.6
500	205.9

Bajo las hipótesis de reactor diferencial, el balance de masa del reactor empleado puede expresarse como:

$$r = F_V C_{ETOH}^0 x / m_{CAT} = A \exp[-E_A/(RT)] f(C_{ETOH}^0) \quad (1)$$

Donde:  $r$  es la velocidad de reacción (medida por unidad de masa de catalizador);  $F_V$  es el caudal gaseoso total;  $C_{ETOH}^0$  es la concentración de etanol alimentada;  $x$  es la conversión de etanol;  $m_{CAT}$  es la masa de catalizador ( $Al_2O_3$ ) empleada;  $A$  es el factor pre-exponencial de la constante de velocidad de la reacción;  $E_A$ , es la energía de activación de la reacción;  $R$ , es la constante de los gases ideales;  $T$  es la temperatura (medida en K);  $f(C_{ETOH}^0)$  es una función única de la concentración de etanol alimentada que establece la dependencia de la velocidad de reacción con dicha concentración. Cabe señalar que en el último término de la (1) se consideró una cinética separable, con un factor dependiente únicamente de la temperatura y otro factor dependiente únicamente de la concentración de etanol alimentada.

Combinando el segundo y el tercer término de la (1), puede obtenerse que:

$$\ln(m_{CAT}) = \ln C + E_A/(RT) \quad (2)$$

donde

$$C = (F_V C_{ETOH}^0 x) / [A f(C_{ETOH}^0)] \quad (3)$$

es una constante para todas las experiencias reportadas en la Figura 4, sujetas a la condición de un 20% de conversión de etanol (Tabla II).

En consecuencia, una representación de la (2) en la forma de  $\ln(m_{CAT})$  vs.  $1/T$ , tal como se muestra en la Figura 5, permitiría obtener el valor de la energía de activación a partir de la pendiente de la recta que queda determinada.

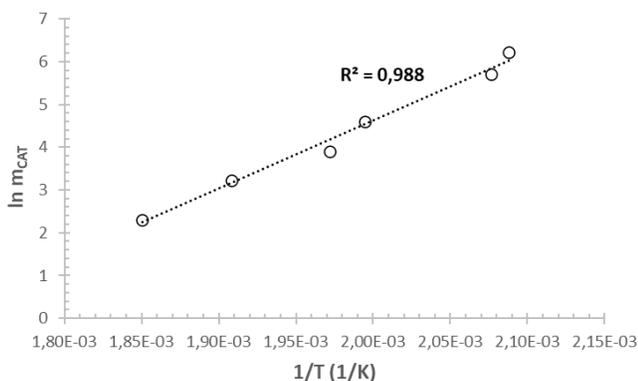


Figura. 5 Representación de la ecuación (2) en ensayos empleando diferentes masas de  $\gamma-Al_2O_3$  provista por Sasol, manteniendo una conversión de etanol del 20%. Caudal gaseoso ( $F_V$ ) = 85 mL/min. Fracción molar de Etanol ( $y_{ETOH}^0$ ) = 20%

El valor de pendiente de la recta representada en la Figura 5 resulta ser igual a  $E_A/R = 15883$  K, lo que determina una  $E_A$

de 132 kJ/mol. Dicho valor cae dentro del rango de energías de activación recopilado por Lee et al [15] para la deshidratación de etanol sobre  $\gamma-Al_2O_3$ , quienes han reportado valores entre 112 y 165 kJ/mol.

Los ensayos que emplean diferentes tiempos de residencia permiten también confirmar el carácter de intermediario del dietiléter, que ya fuera mencionado.

En efecto, la Figura 6 muestra como la selectividad hacia el dietiléter a una temperatura constante (225°C en este caso) pasa por un máximo a medida que aumenta el tiempo de residencia, confirmando que una de las rutas de producción del etileno transcurre en una serie de dos pasos, siendo el dietiléter el intermediario en dicha reacción en serie [14].

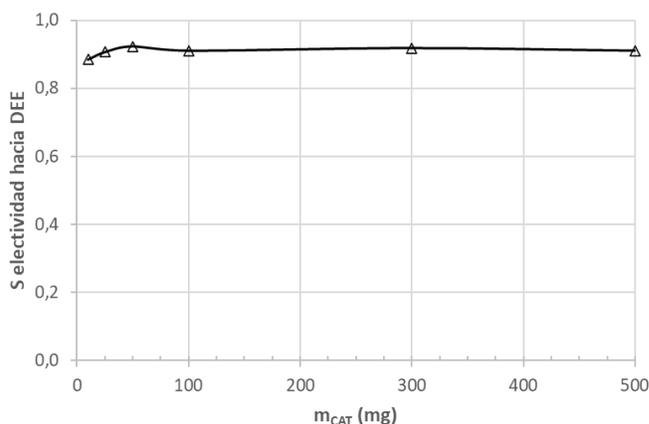


Figura 6 Selectividad hacia dietiléter (DEE) en función de la Temperatura de Reacción en ensayos empleando diferentes masas de  $\gamma-Al_2O_3$  provista por Sasol. Caudal gaseoso ( $F_V$ ) = 85 mL/min ; Fracción molar de Etanol ( $y_{ETOH}^0$ ) = 20%

El efecto de la concentración de etanol en la corriente de alimentación se presenta en la Figura 7. Dicha figura incluye experiencias con diferente fracción molar de etanol en la alimentación ( $y_{ETOH}^0$  igual a 10 y a 20%), pero también experiencias con diferente masa de catalizador (50 y 100 mg), por lo que dicha gráfica permite también determinar el efecto del tiempo de residencia medido en términos del caudal de etanol alimentado.

Al comparar las series con la misma fracción molar de etanol, puede observarse que la conversión aumenta con la masa de catalizador. Esto ya se había mostrado en la Figura 4 para una  $y_{ETOH}^0$  igual al 20%, y dicha tendencia puede confirmarse también para una  $y_{ETOH}^0$  igual a 10% en la Figura 6. Por otro lado, si en la Figura 7 se comparan las experiencias con idéntica masa de catalizador empleada, tanto 50 como 100 mg, puede observarse como la conversión de etanol aumenta conforme disminuye la fracción de etanol alimentada, ya que en ese caso aumenta también el tiempo de residencia medido en términos del caudal de etanol alimentada.

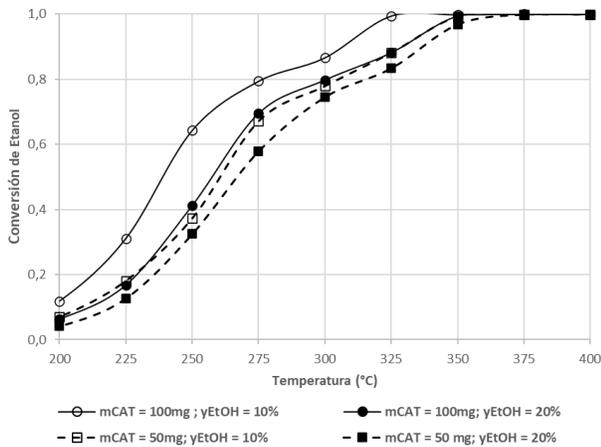


Figura. 7 Conversión de Etanol en función de la Temperatura de Reacción en ensayos empleando diferentes masas de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  provista por Sasol y distintas fracciones molares de etanol en la corriente de alimentación. Caudal gaseoso ( $F_V$ ) = 85 mL/min

Finalmente, si en la Figura 7 se presta atención a las series donde se representan las experiencias empleando: (i) una masa de catalizador de 100 mg y una fracción molar de etanol del 20%, y (ii) una masa de catalizador de 50 mg y una fracción molar de etanol del 10%, puede verse que ambas curvas prácticamente se solapan. Es decir, las dos curvas centrales de la Figura 6 muestran que la conversión permanece casi invariante al mantener constante el tiempo de residencia medido en términos del caudal de etanol alimentado.

El análisis del párrafo anterior implica que existe una dependencia muy débil entre la velocidad de reacción y la concentración de etanol alimentada. Esta conclusión sugiere que, en el caso de proponerse una cinética del tipo ley de la potencia para la deshidratación del etanol sobre  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la función  $f(C_{\text{EtOH}}^0)$  definida en la ecuación (1) sería prácticamente de orden 0 respecto a la concentración de etanol. Conclusiones similares fueron reportadas por Lee et al [15] con órdenes de reacción comprendidos entre -0.18 y 0.24 dependiendo de las condiciones operativas.

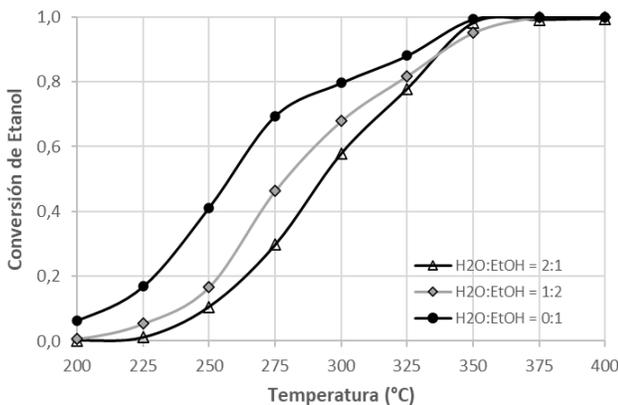


Fig. 8 Conversión de Etanol en función de la Temperatura de Reacción en ensayos empleando  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  provista por Sasol y distintas mezclas de etanol-agua. Caudal gaseoso ( $F_V$ ) = 85 mL/min

En la Figura 8 se representa la actividad de la alúmina provista por Sasol y en la Figura 9 se representa la selectividad de la reacción hacia el producto de interés (etileno), para alimentaciones de etanol puro y mezclas etanol-agua de diferente composición.

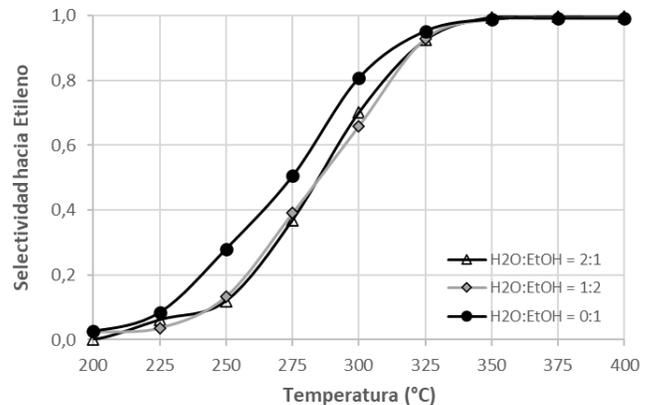


Fig. 9 Selectividad hacia Etileno en función de la Temperatura de Reacción en ensayos empleando  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  provista por Sasol y distintas mezclas de etanol-agua. Caudal gaseoso ( $F_V$ ) = 85 mL/min

La Figura 8 muestra que la presencia de agua en la alimentación desfavorece la actividad de la alúmina para la deshidratación de etanol; más aún, el efecto negativo de la presencia de agua aumenta con el contenido de la misma, especialmente a conversiones bajas e intermedias. También puede observarse que, cuando la alimentación contiene agua, se requieren mayores temperaturas para alcanzar la conversión completa de etanol.

Como muestra la Figura 9, la presencia de agua en la alimentación no solamente afecta la conversión del reactivo (etanol), sino que la producción de etileno también se ve afectada. En este caso, la disminución de selectividad es similar para las dos concentraciones de agua ensayadas.

#### IV. CONCLUSIONES

Como resultado de su bajo contenido de sodio, el cual dificulta la adsorción del etanol, en este estudio se escogió la alúmina Sasol por sobre la provista por Rhone-Poulenc como el sistema catalítico a ensayar en futuros catalizadores para la reacción de deshidratación de etanol.

Los productos obtenidos mediante la reacción fueron etileno, dietiléter y acetaldehído, siendo la producción de este último desestimable bajo todas las condiciones operativas estudiadas.

La alúmina provista por Sasol es altamente selectiva, siendo el etileno el único producto formado a temperaturas superiores a los 350°C donde, además, la conversión de etanol es completa.

La presencia de agua en la mezcla de alimentación inhibe la reacción de interés, posiblemente debido a la competencia con el etanol por los mismos sitios de adsorción.

Se pudo determinar una energía de activación de 132 kJ/mol y un orden parcial respecto al etanol prácticamente nulo en las condiciones operativas analizadas, coincidentes con los datos reportados por otros autores para la deshidratación de etanol sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento recibido por parte de la Universidad de Buenos Aires, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Secretaría de Innovación, Ciencia y Tecnología. W. L. B. agradece también el financiamiento de su beca doctoral por parte del CONICET.

#### REFERENCES

- [1] J. Sanyam, K. Shushil. "A comprehensive review of bioethanol production from diverse feedstocks: Current advancements and economic perspectives". *Energy*, vol. 296 (art131130), 2024.
- [2] J. Serrano-Jiménez, A. de la Osa, A. Rodríguez-Gómez, P. Sánchez, A. Romero and A. de Lucas-Consuegra, "Electro-reforming of bioethanol produced by sugar fermentation on a Pt-Ni anodic catalyst supported on graphene nanoplatelets, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11 (art. 109703), no. 3, pp. 1-10, 2023.
- [3] M. López-Ortega, Y. Guadalajara and T. Junqueira, "Sustainability analysis of bioethanol production in Mexico by a retrofitted sugarcane industry based on the Brazilian expertise", *Energy*, vol. 232 (art. 121056), pp. 1-12, 2021.
- [4] N. Clauser, G. González, C. Mendieta, J. Kruyeniski, M. Area and M. Vallejos, "Biomass Waste as Sustainable Raw Material for Energy and Fuels", *Sustainability*, vol. 13 (art. 794), no. 2, pp. 1-21, 2021.
- [5] M. Frosi, A. Tripodi, F. Conte, G. Ramis, N. Mahinpey and I. Rossetti. "Ethylene from renewable ethanol: Process optimization and economic feasibility assessment", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 104, pp. 272-285, 2021.
- [6] P. de Andrade Coutinho, A. Morita, L. Cassinelli, A. Morschbacker and R. Werneck Do Carmo, "Braskem's Ethanol to Polyethylene Process Development", in *Catalytic Process Development for Renewable Materials*, Eds. P. Imhof and J.C. van der Waal, 2013, pp. 149-165.
- [7] Chung-Yen Wu and Ho-Shing Wu "Ethylene Formation from Ethanol Dehydration Using ZSM-5 Catalyst", *ACS Omega*, vol. 2, pp. 4287-4296, 2017.
- [8] M. Levent, M. Ağbaba, Y. Şahin "Production of Synthesis Gases from Ethanol Steam Reforming Process", *Inter. Jour. of Clean Coal and Ener. Vol 05(03)*, pp. 45-63, 2016.
- [9] A. Morschbacker, "Bio-Ethanol Based Ethylene", *Polymer Rev.*, vol. 49, no. 2, 79-84, 2009.
- [10] J. Sun, Y. Wang, "Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals", *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 4, pp. 1078-1090, 2014.
- [11] S. Srinivasan, C. Narayanan, A. Biaglow, R. Gorte and A. Datye, "The role of sodium and structure on the catalytic behavior of alumina: I. Isopropanol dehydration activity", *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 132, no. 2, 271-287, 1995.
- [12] A. El-Aziz, M. El-Wahab, Ma. Abdelhak "The role of Brønsted acid site strength on the catalytic performance of phosphotungstic acid supported on nano  $\gamma$ -alumina catalysts for the dehydration of ethanol to diethyl ether", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 122, pp. 433-449, 2017.
- [13] E. Chaichana, N. Boonsinvarothai, N. Chitpong, B. Jongsomjit "Catalytic dehydration of ethanol to ethylene and diethyl ether over alumina catalysts containing different phases with boron modification", *Journal of Porous Materials*, vol. 26, pp. 599-610, 2018.
- [14] A. Kagymanova, V. Chumachenko, V. Korotkikh, V. Kashkin and A. Noskov, "Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation", *Chem Eng J.*, vol. 176-177, pp. 188-194, 2011.
- [15] J. Lee, J. Szanyi and J. Kwak, "Ethanol dehydration on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effects of partial pressure and temperature", *Molec. Catal.*, vol. 434, pp. 39-48, 2017.